

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 1 8 6
Application Number:

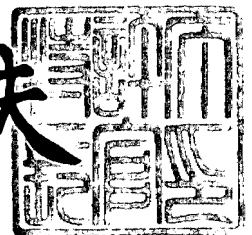
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 0 1 8 6]

出 願 人 株 式 会 社 東 芝
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 4 7 1 9



【書類名】 特許願

【整理番号】 13B0330091

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 35/14

【発明の名称】 熱電変換材料及び熱電変換素子

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 首藤 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 桜田 新哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝 本社事
務所内

【氏名】 近藤 成仁

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100083161

【弁理士】

【氏名又は名称】 外川 英明

【電話番号】 (03)3457-2512

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010261

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料及び熱電変換素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $L_n1xNi_ySb_{100-x-y}$ (L_n1 は、Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である) で表され、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項2】 前記組成式における L_n1 の一部がTi, Zr, Hf, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていることを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料。

【請求項3】 組成式 $(L_n2pY_{1-p})xNi_ySb_{100-x-y}$ (L_n2 は、Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $0.001 \leq p \leq 0.999$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である) で表され、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項4】 前記組成式における L_n2 の一部がTi, Zr, Hf, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていることを特徴とする請求項3記載の熱電変換材料。

【請求項5】 前記組成式におけるNiの一部がV, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Znからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていることを特徴とする請求項1または3記載の熱電変換材料。

【請求項6】 前記組成式におけるSbの一部がAl, Si, Ga, Ge, As, In, Sn, Pb, Biからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていることを特徴とする請求項1または3記載の熱電変換材料。

【請求項7】 p型熱電変換材料を含むp型素子およびn型熱電変換材料を含むn型素子を交互に直列に接続した熱電変換素子において、前記p型熱電変換材料

に請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料を用いたことを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱電変換材料及びこれを用いた熱電変換素子に関し、特に、MgAgAs 型結晶構造を主相とする熱電変換材料及びこれを用いた熱電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境問題に対する意識の高揚から、フロンレス冷却機器であるペルチェ効果を利用した熱電変換素子に関する関心が高まっている。また、同様に、二酸化炭素排出量を削減するために、未利用廃熱エネルギーを使った発電システムを提供する、ゼーベック効果を利用した熱電変換素子に関する関心が高まっている。

【0003】

ペルチェ効果やゼーベック効果を利用した熱電変換素子は、一般的に p 型の熱電変換材料を含む p 型素子と n 型の熱電変換材料を含む n 型素子とを交互に直列に接続して形成されている。現在、室温付近で利用されている熱電変換材料は、効率の高さから、Bi-Te 系の単結晶または多結晶体を使用したものが多い。また、室温より高温で使用する熱電変換材料には、やはり効率の高さから、Pb-Te 系が用いられている。

【0004】

しかしながら、これらの熱電変換素子に用いられている、Se（セレン）、Pb（鉛）は人体にとって有毒有害であり、また地球環境問題の観点からも好ましくない。さらに Te（テルル）は地球上の埋蔵量が非常に少なく、資源として供給上の困難がある。このため、Bi-Te 系、Pb-Te 系材料に代わる無害な材料の検討がなされている。

【0005】

立方晶系のMgAgAs型結晶構造の金属間化合物は、ハーフホイスラー化合物とも呼ばれ、AXのNaCl型結晶格子にB原子が挿入された構造であり、化学式ABXで表わされる。こうした構造を有する化合物は室温で高いゼーベック係数を有し、例えばTiNiSnは $-142\ \mu\text{V}/\text{K}$ 、ZrNiSnは $-176\ \mu\text{V}/\text{K}$ 、また、HfNiSnは $-124\ \mu\text{V}/\text{K}$ と報告されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0006】

なお、熱電変換材料の性能指数Zは、下記数式（1）式で表される。

【0007】

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (1)$$

上記数式（1）中、 α は熱電変換材料のゼーベック係数、 σ は熱電変換材料の導電率であり、 κ は熱電変換材料の熱伝導率である。導電率 σ の逆数は、電気抵抗率 ρ として表わされる。数式（1）中の $\alpha^2 \sigma$ はパワーファクターと呼ばれる。

【0008】

Zは温度の逆数の次元を有し、この性能指数Zに絶対温度を乗ずると無次元の値となる。この値ZTは、無次元性能指数と呼ばれ、熱電変換材料の熱電変換効率に相関関係を有して、このZTの大きな材料ほど熱電変換効率は大きくなる。すなわち、熱を通しにくく、電気をよく通して、熱起電力が大きい材料ほど高効率な熱電変換材料となる。例えば、現在知られている材料の中で最も大きな無次元性能指数を有するBi-Te系の無次元性能指数は、300Kで約1.0である。

【0009】

前述したハーフホイスラー化合物ZrNiSnは、室温で $-176\ \mu\text{V}/\text{K}$ という高いゼーベック係数を有しているものの、室温での抵抗率が $11\ \text{m}\Omega\text{cm}$ と大きく、また熱伝導率も $8.8\ \text{W}/\text{mK}$ と大きい。このため、無次元性能指数ZTは0.010と小さく、熱電変換効率は小さいことが報告されている。TiNiSnおよびHfNiSnでは、熱電変換効率はさらに小さく、TiNiSnで0.007程度であり、HfNiSnでは0.005に留まる。

【0010】

一方、希土類を含むハーフホイスラー化合物としては、例えばH o P d S bが報告されている（例えば、非特許文献2参照）。このH o P d S bは、室温におけるゼーベック係数は $150 \mu\text{V/K}$ であり、熱伝導率は 6 W/mK とZ r N i S nよりやや小さいものの、やはり抵抗率が $9 \text{ m}\Omega\text{cm}$ と大きいため、無次元性能指数 ZT は0.01に留まる。H o_{0.5}E r_{0.5}P d S b_{1.05}、E r_{0.25}D y_{0.75}P d_{1.02}S b、およびE r_{0.25}D y_{0.75}P d S b_{1.05}には、室温における無次元性能指数は小さく、それぞれ0.04、0.03、および0.02と報告されている。

【0011】

【非特許文献1】 J. Phys. : Condens. Matter 11 1697-1709 (1999)

【非特許文献2】 Appl. Phys. Lett., 74, 1414-1417 (1999)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題に鑑み、ハーフホイスラー化合物を主相とする材料において、高いゼーベック係数と低い抵抗率とを維持しつつ熱伝導率を十分に低減して、無次元性能指数 ZT の大きな熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明は、組成式 $\text{Ln}_1\text{XNiYSb}_{100-X-Y}$ （ Ln_1 は、Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq Y \leq 35$ である）で表され、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料を提供する。本発明においては、組成式における Ln_1 の一部がTi, Zr, Hf, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていても良い。

【0014】

また本発明は、組成式 $(Ln_2pY_{1-p})_xNi_ySb_{100-x-y}$ (Ln_2 は、Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $0.001 \leq p \leq 0.999$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ である) で表され、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料を提供する。本発明においては、組成式における Ln_2 の一部がTi, Zr, Hf, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていても良い。

【0015】

また本発明においては、組成式におけるNiの一部がV, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Znからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていても良い。

【0016】

また本発明においては、組成式におけるSbの一部がAl, Si, Ga, Ge, As, In, Sn, Pb, Biからなる群より選ばれる少なくとも一種で置換されていても良い。

【0017】

また本発明は、p型熱電変換材料を含むp型素子およびn型熱電変換材料を含むn型素子を交互に直列に接続した熱電変換素子において、p型熱電変換材料に上述のいずれかの熱電変換材料を用いたことを特徴とする熱電変換素子を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【0019】

図1はハーフホイスラー化合物ABXの結晶構造を示したものである。図1中、参照符号1, 2, 3は、それぞれA元素、B元素及びX元素を表し、参照符号4は空孔を表す。ハーフホイスラー化合物 Ln_1NiSb においては、それぞれA元

素が L_{n1} 、B 元素が Ni、及び X 元素が Sb になる。また、ハーフホイスラー化合物 $L_{n2}YNiSb$ においては、それぞれ A 元素が L_{n2} と Y、B 元素が Ni、及び X 元素が Sb になる。

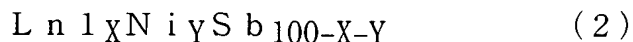
【0020】

本発明者らは、MgAgAs 型構造を有する化合物において、この化合物の一部を、数々の元素で置換した合金を製造して熱伝変換特性を調査した結果、図 1 中の B 元素として Ni を用いることにより、極めて高い性能指数 ZT が実現されることを見出し、本発明に至った。つまり、図 1 中の B 元素として Pd を用いた場合に比べて、Ni を用いることによりパワーファクターが増大することを見いだしたのである。

【0021】

すなわち、本発明の一実施形態にかかる p 型熱電変換材料は、下記組成式 (2) で表され、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

【0022】



L_{n1} は、Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U の中から選ばれる少なくとも一種の元素である。MgAgAs 型結晶構造を有する相の体積占有率を高めて、高いゼーベック係数を得るためには、X 及び Y は $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq Y \leq 35$ の範囲にそれぞれ規定される。X 及び Y のより好ましい範囲は、 $33 \leq X \leq 34$ 、及び、 $33 \leq Y \leq 34$ である。

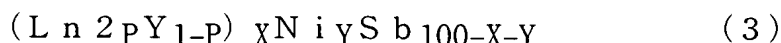
【0023】

さらに、結晶格子の大きさに不均一性を生じさせて、熱伝導率を大幅に低減させるためには、 L_{n1} として上述した群のうち Y を必須とし、それ以外に上述した群から選ばれるさらに 1 種以上を含むことが効果的である。

【0024】

つまり、本発明の他の実施形態にかかる p 型熱電変換材料は、下記組成式 (3) で表され、MgAgAs 型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする。

【0025】



L n 2 は、Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種の元素である。MgAgAs型結晶構造を有する相の体積占有率を高めて、高いゼーベック係数を得るためには、P、X及びYは $0.001 \leq P \leq 0.999$ 、 $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq Y \leq 35$ の範囲にそれぞれ規定される。P、X及びYのより好ましい範囲は、 $0.01 \leq P \leq 0.99$ 、 $33 \leq X \leq 34$ 、 $33 \leq Y \leq 34$ である。組成式(3)で表されるp型熱電変換材料は、Yを必須とし、Yが熱伝導度を低下させることから性能指数を高くすることができる。

【0026】

L n 1 若しくはL n 2の一部は、Ti, Zr, Hf, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Be, Mg, Ca, Sr, Baからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されていてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、L n 1, L n 2の一部を置換することができる。このような置換によって、主相であるMgAgAs相における総価電子数を調整して、導電率を増大させることが可能である。特に、Be, Mg, Ca, Sr, Baの様な2価の元素で置換することは、3価のL n 1, L n 2を2価の元素で置換することとなるため、電気的なホールが形成される。本実施形態の熱電変換材料はp型であるため、キャリアー濃度を増加させ、導電率の増大に有効である。ただし、置換量は、L n 1 若しくはL n 2の総量の約30原子%以下とすることが好ましい。約30原子%を越えると、MgAgAs型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

【0027】

Niの一部は、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Znからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、Niの一部を置換することができる。このような置換によって、主相であるMgAgAs相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数や導電率を増大させることが可能である。特に、Co, Rh, Irの様なNiよりも外殻価電子数が一つ少ない元素で置換することは、電気的なホールが形成され、キャリアー濃度を増加させ、導電率の増大に有効である。ただし、置換量は、Niの30原

子%以下にとどめることが望ましい。30原子%を越えると、MgAgAs型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。

【0028】

Sbの一部は、Al, Si, Ga, Ge, As, In, Sn, Pb, Biからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素で置換されてもよい。これらの元素は、単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いて、Sbの一部を置換することができる。このような置換によって、主相であるMgAgAs相における総価電子数を調整するなどしてゼーベック係数や導電率を増大させることが可能である。特に、Si, Ge, Sn, Pbの様なSbよりも外殻価電子数が一つ少ない元素で置換することは、電気的なホールが形成され、キャリアー濃度を増加させ、導電率の増大に有効である。ただし、置換量は、Sbの30原子%以下にとどめることが望ましい。30原子%を越えると、MgAgAs型結晶構造を有する相以外の相の析出が顕著となって、ゼーベック係数の劣化を招くおそれがある。また、SbをBiで置換することは、より原子半径が大きく原子量が大きな元素で置換することとなるため、フォノン散乱効果が大きくなり、格子熱伝導率の低下に有効である。

【0029】

本発明の実施形態にかかる熱電変換材料は、例えば以下のような方法により製造することができる。

【0030】

まず、所定量の各元素を含有する合金を、アーク溶解や高周波溶解などによって作製する。合金の作製に当たっては、単ロール法、双ロール法、回転ディスク法、ガスアトマイズ法などの液体急冷法、あるいはメカニカルアロイング法などの固相反応を利用した方法などを採用することもできる。液体急冷法やメカニカルアロイング法といった方法は、合金を構成する結晶相を微細化する、結晶相内への元素の固溶域を拡大するなどの点で有利である。このため、熱伝導率を大幅に低減することができる。

【0031】

あるいは、前述したような溶解プロセスを経ずに、原料金属粉末をホットプレ

スして合金を作製することも可能である。

【0032】

作製された合金は、必要に応じて熱処理を施してもよい。この熱処理によって合金が単相化され、結晶粒子径も制御されるので、熱電特性をさらに高めることができる。溶解、液体急冷、メカニカルアロイングおよび熱処理などの工程は、合金の酸化を防止するという観点から、例えばArなどの不活性雰囲気中で行なわれることが好ましい。

【0033】

次に、合金をボールミル、ブラウンミル、またはスタンプミルなどにより粉碎して合金粉末を得、合金粉末を焼結法、ホットプレス法、またはSPS法などによって一体成型する。合金の酸化を防止するという観点から、一体成型は、例えばArなどの不活性雰囲気中で行なわれることが好ましい。次いで、得られた成型体を所望の寸法に加工することによって、本発明の実施形態にかかる熱電変換材料が得られる。成型体の形状や寸法は適宜選択することができる。例えば、外形0.5～10mmφ、厚み1～30mmの円柱状や、(0.5～10mm)×(0.5～10mm)×厚み(1～30mm)程度の直方体状などとすることができる。

【0034】

こうして得られた熱電変換材料を用いて、本発明の実施形態にかかる熱電変換素子を製造することができる。その一例の構成を表わす概略断面図を、図2に示す。

【0035】

図2に示される熱電変換素子においては、本発明の実施形態にかかるn型半導体の熱電変換材料9と、p型半導体の熱電変換材料8が並列に配置されている。n型熱電変換材料9およびp型熱電変換材料8のそれぞれの上面には、電極10aおよび10bがそれぞれ配置され、その外側に上側絶縁性基板11aが接続される。n型熱電変換材料9およびp型熱電変換材料8の下面は、下側絶縁性基板11bに支持された電極10cによって接続されている。

【0036】

上下の絶縁性基板 11a と 11b との間に温度差を与えて上部側を低温度に、下部側を高温度にした場合、p 型半導体熱電変換材料 8 内部においては、正の電荷を持ったホール 14 が低温度側（上側）に移動し、電極 10b は電極 10c より高電位となる。一方、n 型半導体熱電変換材料 9 内部では、負の電荷を持った電子 15 が低温度側（上側）に移動して、電極 10c は電極 10a より高電位となる。

【0037】

その結果、電極 10a と電極 10b との間に電位差が生じる。図 2 に示したように、上部側を低温度として下部側を高温度にした場合、電極 10b は正極となり、電極 10a は負極となる。

【0038】

図 3 に示すように、複数の p 型熱電変換材料 8 と n 型熱電変換材料 9 とを交互に直列に接続することによって、図 2 に示した構造よりも高い電圧を得て、より大きな電力を確保することができる。

【0039】

上述した熱電変換素子 16 は、熱電池に適用することができる。その構成の一例を図 4 に示す。図示するように、電変換素子 16 の上部側を低温度にして、下部側を高温度にすると、熱電変換素子 16 の終端電極 19 に電位差が生じる。電極 19a と電極 19b とに負荷 20 を接続すると、図示する矢印方向に電流 21 が流れて熱電池として機能する。

【0040】

あるいは、上述した熱電変換素子は冷却器に適用することができる。その一例の構成を図 5 に示す。図示するように、熱電変換素子 16 の終端電極 19 に直流電源 22 を用いて図中の矢印方向に直流電流 23 を流す。その結果、熱電変換素子 16 の上部側は高温になり、一方の下部側は低温になって冷却器として機能する。

【0041】

【実施例】

本発明の熱電変換材料について、実施例を示して以下に詳細に説明する。

(実施例 1)

純度99.9%のY、純度99.9%のEr、純度99.99%のNi、純度99.99%のCo、及び純度99.99%のSbを原料として用意し、これを組成式 $Y_{0.5}Er_{0.5}NiSb$ になるように秤量した。

【0 0 4 2】

秤量された原料を混合し、アーク炉内の水冷されている銅製のハースに装填して、 2×10^{-3} Paの真空度まで真空引きした。その後、純度99.999の高純度Arを-0.04MPaまで導入して減圧Ar雰囲気として、アーク溶解した。溶解後、水冷されている銅製のハースで急冷されて得られた金属塊を、石英管に 10^{-4} Pa以下の高真空で真空封入し、1073Kで72時間熱処理した。

【0 0 4 3】

得られた金属塊を粉碎し、内径20mmの金型を用いて圧力50MPaで成形した。得られた成形体を内径20mmのカーボン製モールドに充填し、Ar雰囲気中、80MPa、1200℃で1時間加圧焼結して、直径20mm円盤状の焼結体を得た。

【0 0 4 4】

この焼結体を粉末X線回折法にて調べたところ、MgAgAs型結晶構造を有する相を主としていることが確認された。

【0 0 4 5】

また、得られた焼結体の組成をICP発光分光法で分析した所、ほぼ所定の組成であることが確認された。

【0 0 4 6】

得られた焼結体は以下の方法によって熱電特性を評価した。

(1) 抵抗率

焼結体を $2\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 18\text{mm}$ に切断し、電極を形成し直流4端子法で測定した。

(2) ゼーベック係数

焼結体を $4\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ に切断し、この両端に2℃の温度差を付け起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。

(3) 熱伝導率

焼結体を $\phi 20\text{mm} \times t 2.0\text{mm}$ に切断し、レーザーフラッシュ法により熱拡散率を測

定した。これとは別にDSC測定により比熱を求めた。アルキメデス法により焼結体の密度を求め、これらより熱伝導率を算出した。

【0047】

こうして得られた抵抗率、ゼーベック係数、及び熱伝導率の値を用い、前述の数式(1)により無次元性能指数ZTを求めた。300K及び700Kにおける抵抗率、ゼーベック係数、格子熱伝導率、及び無次元性能指数は、以下のとおりである。

【0048】

300K：抵抗率 $47.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$

ゼーベック係数 $351 \mu \text{V/K}$

格子熱伝導率 3.18W/mK

$ZT=0.02$

700K：抵抗率 $2.82 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$

ゼーベック係数 $311 \mu \text{V/K}$

格子熱伝導率 1.79W/mK

$ZT=1.04$

実施例1で作製された熱電変換材料の無次元性能指数ZTの温度依存性を、図6中に曲線5として示す。図示するように最大で1.05程度の無次元性能指数ZTが得られる。

【0049】

すでに説明したように、既存の熱電変換材料についての無次元性能指数ZTの最大値は、Bi-Te系材料の1.0である。本実施例においては、 $\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{NiSb}$ という組成としていることから、これを越える高性能の熱電変換材料が得られた。これは、本実施例では、ハーフホイスラー化合物ABXのB元素をNiとしていることから、パワーファクターを大きくすることができたものである。

(比較例1)

純度99.9%のY、純度99.9%のEr、純度99.99%のPd、純度99.99%のCo、及び純度99.99%のSbを原料として用意し、これを組成式 $\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{PdSn}$ になるように秤量し、実施例1と同様の方法で焼結体を得、熱電特性を評価した。300Kお

よび 7 0 0 K における抵抗率、ゼーベック係数、格子熱伝導率、および無次元性能指数は、以下のとおりである。

【 0 0 5 0 】

300K：抵抗率 $29.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

ゼーベック係数 $155 \mu \text{ V/K}$

格子熱伝導率 2.97 W/mK

$ZT = 0.00$

700K：抵抗率 $2.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

ゼーベック係数 $190 \mu \text{ V/K}$

格子熱伝導率 1.29 W/mK

$ZT = 0.57$

本比較例では、ハーフホイスラー化合物 ABX の B 元素を Pd としていることから、Bi-Te 系材料の 1.0 を越える高性能の熱電変換材料は得られなかった。

(実施例 2 - 3 1)

組成式 $(\text{Ln}_3\text{Ln}_4_{1-\text{S}})\text{NiSb}$ (Ln_3, Ln_4 は、Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb の中から選ばれる元素であり、 Ln_3 と Ln_4 とは異なる元素である) で表される種々の組成の熱電変換材料を、前述の実施例 1 と同様の手法により作製した。各熱電変換材料について、300K 及び 700K における特性を前述と同様にして評価し、得られた結果を下記表 1 にまとめる。なお、実施例 1 についても同様に表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

	元素 Ln3	元素 Ln4	置換量 S	無次元性能指数 ZT	
				300K	700K
実施例 2	Y	Gd	0.2	0.01	1.00
実施例 3	Y	Gd	0.5	0.02	1.01
実施例 4	Y	Gd	0.7	0.01	1.00
実施例 5	Y	Tb	0.2	0.01	1.01
実施例 6	Y	Tb	0.5	0.02	1.02
実施例 7	Y	Tb	0.7	0.01	1.02
実施例 8	Y	Dy	0.2	0.02	1.01
実施例 9	Y	Dy	0.5	0.02	1.03
実施例10	Y	Dy	0.7	0.02	1.02
実施例11	Y	Ho	0.2	0.02	1.02
実施例12	Y	Ho	0.5	0.03	1.03
実施例13	Y	Ho	0.7	0.02	1.01
実施例14	Y	Er	0.2	0.02	1.02
実施例 1	Y	Er	0.5	0.02	1.04
実施例15	Y	Er	0.7	0.02	1.03
実施例16	Y	Yb	0.2	0.01	1.01
実施例17	Y	Yb	0.5	0.02	1.02
実施例18	Y	Yb	0.7	0.01	1.01
実施例19	Gd	Tb	0.5	0.01	1.00
実施例20	Gd	Dy	0.5	0.01	1.00
実施例21	Gd	Ho	0.5	0.01	1.01
実施例22	Gd	Er	0.5	0.01	1.02
実施例23	Gd	Yb	0.5	0.02	1.03
実施例24	Tb	Dy	0.5	0.01	1.01
実施例25	Tb	Ho	0.5	0.01	1.01
実施例26	Tb	Er	0.5	0.01	1.02
実施例27	Tb	Yb	0.5	0.02	1.02
実施例28	Dy	Ho	0.5	0.01	1.02
実施例29	Dy	Er	0.5	0.01	1.02
実施例30	Dy	Yb	0.5	0.02	1.03
実施例31	Er	Yb	0.5	0.02	1.02

【0052】

表 1 に示されるように、組成式 $(Ln_3S Ln_4_{1-S})NiSb(Ln_3, Ln_4 \text{ は、Y})$

, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ybの中から選ばれる元素)で表される種々の組成の熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。

(実施例 32-51)

組成式 $Y_{0.5}Er_{0.5}NiSb$ で表される熱電変換材料における Y, Er の一部を、Be, Mg, Ca, Sr, Ba の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})_{1-a}X_aNiSb$ ($X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$) で表される熱電変換材料を実施例 1 と同様の手法により作製し、300K 及び 700K における特性を評価した。その結果を表 2 に示す。

【0053】

【表 2】

	置換元素種 X	置換元素量 a	無次元性能指数 ZT	
			300K	700K
実施例32	Be	0.003	0.16	1.08
実施例33	Be	0.01	0.17	1.12
実施例34	Be	0.03	0.13	1.10
実施例35	Be	0.10	0.10	1.05
実施例36	Mg	0.003	0.17	1.08
実施例37	Mg	0.01	0.20	1.11
実施例38	Mg	0.03	0.16	1.07
実施例39	Mg	0.10	0.14	1.04
実施例40	Ca	0.003	0.20	1.08
実施例41	Ca	0.01	0.22	1.12
実施例42	Ca	0.03	0.20	1.09
実施例43	Ca	0.10	0.17	1.04
実施例44	Sr	0.003	0.17	1.07
実施例45	Sr	0.01	0.20	1.11
実施例46	Sr	0.03	0.16	1.05
実施例47	Sr	0.10	0.14	1.02
実施例48	Ba	0.003	0.15	1.05
実施例49	Ba	0.01	0.18	1.09
実施例50	Ba	0.03	0.15	1.06
実施例51	Ba	0.10	0.12	1.01

【0054】

表2に示されるように、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})_{1-a}X_aNiSb$ ($X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$)で表される熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。つまり、実施例2～31の熱電変換材料の Ln_3 , Ln_4 の一部を、 Be, Mg, Ca, Sr, Ba の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した組成においても同様に良好な熱電特性を有することが確認された。

(実施例52～63)

組成式 $Y_{0.5}Er_{0.5}NiSb$ で表される熱電変換材料における Ni の一部を、 Co, Rh, Ir の群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})Ni_{1-b}Z_bSb$ ($Z=Co, Rh, Ir$)で表される熱電変換材料を実施例1と同様の手法により作製し、300K及び700Kにおける特性を評価した。その結果を表3に示す。

【0055】

【表3】

	置換元素種 Z	置換元素量 b	無次元性能指数 ZT	
			300K	700K
実施例52	Co	0.003	0.19	1.09
実施例53	Co	0.01	0.21	1.13
実施例54	Co	0.03	0.18	1.11
実施例55	Co	0.10	0.15	1.06
実施例56	Rh	0.003	0.18	1.07
実施例57	Rh	0.01	0.20	1.11
実施例58	Rh	0.03	0.17	1.05
実施例59	Rh	0.10	0.15	1.02
実施例60	Ir	0.003	0.16	1.05
実施例61	Ir	0.01	0.19	1.10
実施例62	Ir	0.03	0.16	1.04
実施例63	Ir	0.10	0.13	1.01

【0056】

表3に示されるように、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})Ni_{1-b}Z_bSb$ ($Z=Co, Rh, Ir$)で表される熱電変換材料は、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。つまり、実施例2～31の熱電変換材料の Ni の一部を、 Co, Rh, Ir の群から

選ばれる少なくとも一種の元素で置換した組成においても同様に良好な熱電特性を有することが確認された。

【0057】

実施例53で作製された熱電変換材料の無次元性能指数ZTの温度依存性を、曲線6として図6のグラフに示した。実施例53の熱電変換材料は、実施例1の熱電変換材料よりも無次元性能指数ZTが高い。これは、10価のNiを9価のCoで置換したため、キャリア濃度が増加し、抵抗率が小さくなったためであると推測される。

(実施例64-79)

組成式 $Y_{0.5}Er_{0.5}NiSb$ で表される熱電変換材料におけるSbの一部を、Si, Ge, Sn, Pbの群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})NiSb_{1-c}T_c$ ($T=Si, Ge, Sn, Pb$)で表される熱電変換材料を実施例1と同様の手法により作製し、300K及び700Kにおける特性を評価した。その結果を表4に示す。

【0058】

【表 4】

	置換元 素種 T	置換元 素量 c	無次元性能指数 ZT	
			300K	700K
実施例64	Si	0.003	0.15	1.06
実施例65	Si	0.01	0.17	1.09
実施例66	Si	0.03	0.14	1.05
実施例67	Si	0.10	0.12	1.01
実施例68	Ge	0.003	0.17	1.08
実施例69	Ge	0.01	0.20	1.11
実施例70	Ge	0.03	0.19	1.06
実施例71	Ge	0.10	0.16	1.03
実施例72	Sn	0.003	0.17	1.07
実施例73	Sn	0.01	0.22	1.11
実施例74	Sn	0.03	0.19	1.05
実施例75	Sn	0.10	0.16	1.02
実施例76	Pb	0.003	0.15	1.05
実施例77	Pb	0.01	0.20	1.09
実施例78	Pb	0.03	0.15	1.06
実施例79	Pb	0.10	0.12	1.01

【0059】

表4に示されるように、組成式 $(Y_{0.5}Er_{0.5})NiSb_{1-c}T_c$ ($T=Si, Ge, Sn, Pb$)で表される熱電変換材料で、いずれも良好な熱電変換特性を有することが認められた。実施例2～31の熱電変換材料のSbの一部を、Si, Ge, Sn, Pbの群から選ばれる少なくとも一種の元素で置換した組成においても同様に良好な熱電特性を有することが確認された。

(実施例80)

p型熱電変換材料として実施例53の熱電変換材料を使用し、n型熱電変換材料として本発明のp型熱電変換材料と同じ、 $MgAgAs$ 型結晶構造を有する、 $(Ti_{0.3}Zr_{0.35}Hf_{0.35})_{0.99}Ta_{0.01}NiSn$ を使用して、図3に示すような熱電変換素子を作製した。

【0060】

p型及びn型の各熱電変換材料とも3.0mm角、高さ10.0mmに切り出し、各60個、

全120個を10列×12行になるようp,n交互に並べ、全120個をSUS410電極板で直列に接続した。さらに、銀電極板の他方の面、すなわち熱電変換素子を接合した面の反対面には窒化アルミニウム焼結体板を接合し、終端電極に電流リード線を接合して熱電変換素子を作製した。

【0 0 6 1】

得られた熱電変換素子について、高温側を570℃、低温側を55℃にして発電特性を評価した。この温度条件における内部抵抗は、 $1.51\ \Omega$ であった。負荷として、この熱電変換モジュールの内部抵抗と同じ $1.51\ \Omega$ の負荷を繋ぐ、整合負荷条件で発電特性を測定した。その結果、発生した電圧は5.68Vであり、3.76Aの電流が流れ、21.3Wの電力が得られ、熱電池として良好な発電特性を有することが確認された。

【0 0 6 2】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、ハーフホイスラー化合物を主相とする材料において、高いゼーベック係数と低い抵抗率とを維持しつつ熱伝導率を十分に低減して、無次元性能指数 ZT の大きな熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ハーフホイスラーABXの構造を表わす模式図である。

【図 2】 本発明の実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図である。

【図 3】 本発明の実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図である。

【図 4】 本発明の実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図である。

【図 5】 本発明の実施形態にかかる熱電変換素子を表わす模式図である。

【図 6】 無次元性能指数の温度依存性を表わすグラフ図である。

【符号の説明】

1…A元素

2…B元素

3…X元素

4…空孔

8 … p 型熱電変換材料

9 … n 型熱電変換材料

1 0, 1 9 …電極

1 1 …絶縁性基板

1 4 …ホール

1 5 …電子

1 6 …熱電変換素子

2 0 …負荷

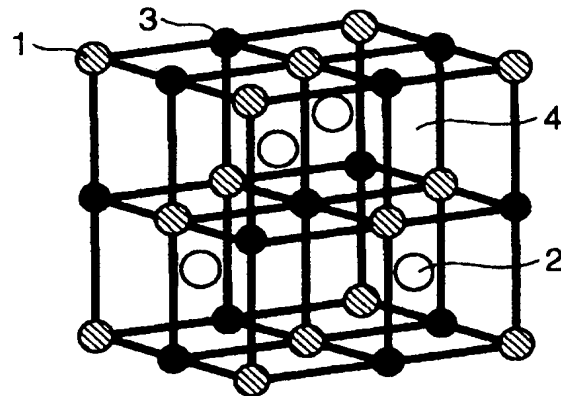
2 1 …電流

2 2 …直流電源

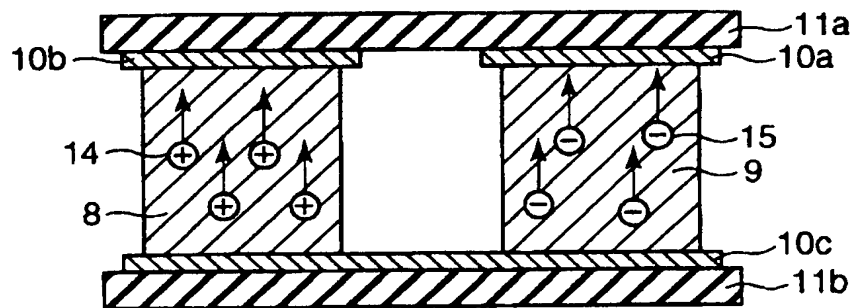
2 3 …電流

【書類名】 図面

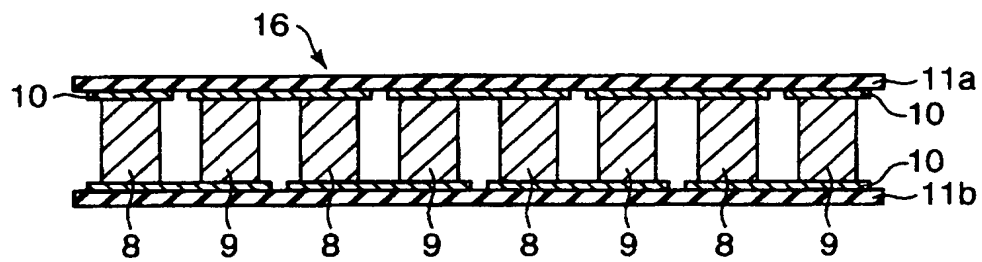
【図 1】



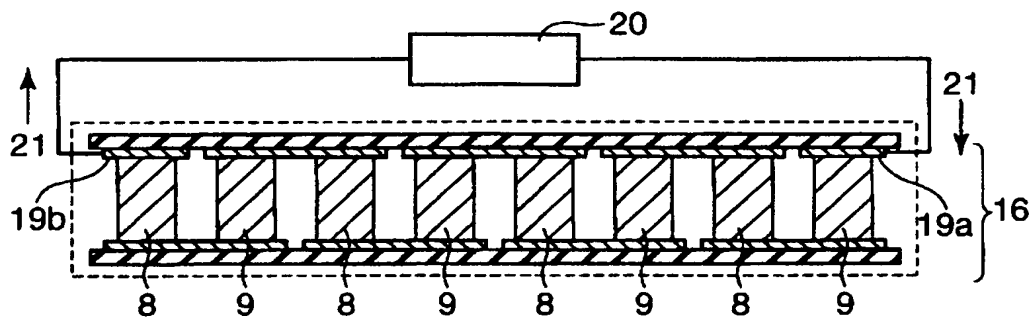
【図 2】



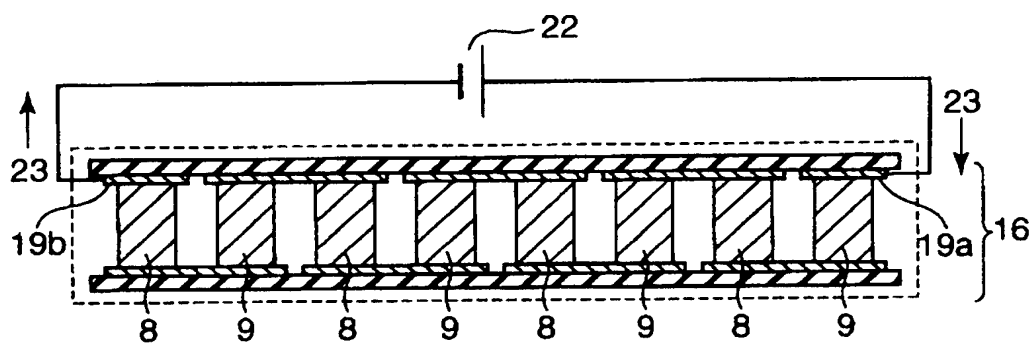
【図 3】



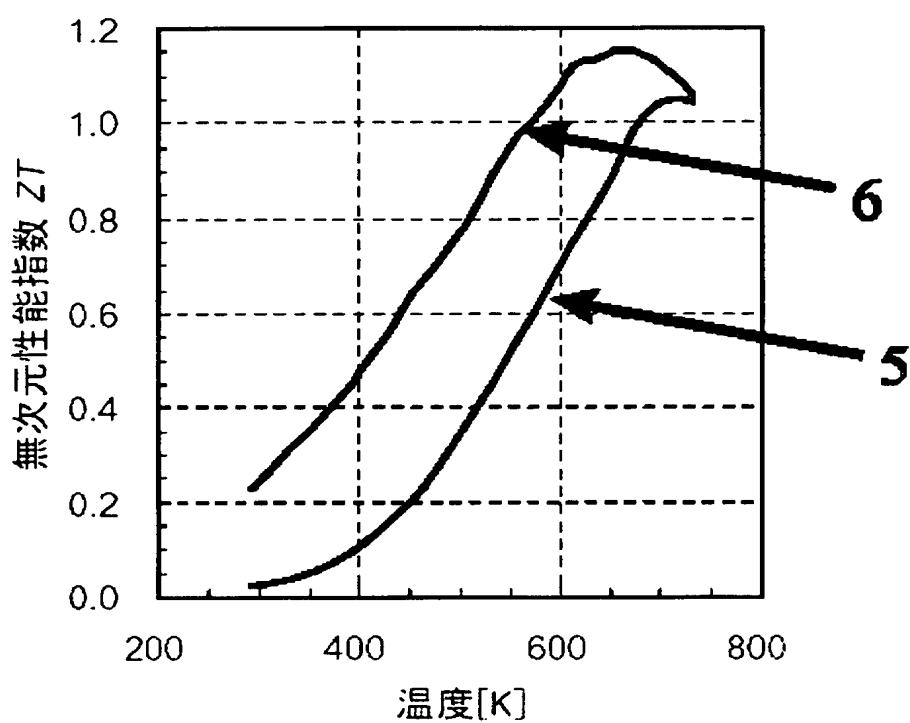
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 、ハーフホイスラー化合物を主相とする材料において、高いゼーベック係数と低い抵抗率とを維持しつつ熱伝導率を十分に低減して、無次元性能指数 ZT の大きな熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子を提供する。

【解決手段】 本発明は、組成式 $L_{n1}XN_{iY}Sb_{100-X-Y}$ (L_{n1} は、Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Uの中から選ばれる少なくとも一種であり、 $30 \leq X \leq 35$ 、 $30 \leq Y \leq 35$ である) で表され、MgAgAs型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする熱電変換材料を提供する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 0 1 8 6
受付番号	5 0 3 0 0 5 1 3 7 3 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 3 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-090186

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日

2001年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名

株式会社東芝